



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002235074 A**(43) Date of publication of application: **23.08.02**

(51) Int. Cl. **C09K 11/02**
C09K 11/08
C09K 11/64
H01J 11/02

(21) Application number: **2001266896**(22) Date of filing: **04.09.01**(30) Priority: **08.12.00 JP 2000373989**(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **OKUYAMA KENTARO**
NOBUMASA HITOSHI
KAWABATA NOBORU

(54) **FLUORESCENT SUBSTANCE PASTE FOR
 DISPLAY, AND MEMBER FOR DISPLAY AND
 DISPLAY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluorescent substance paste which is used for displays, scarcely causes the deterioration of panel emission intensity and chromaticity irregularity and has high panel emission brightness, to provide a display member, and to provide a display.

SOLUTION: The display member has a fluorescent substance layer which contains a plate-like aluminate fluorescent substance containing activated two-valent europium and having a lattice constant c of 222.630 \AA , or a plate-like aluminate fluorescent substance containing activated two-valent europium and coated with a phosphate containing a metal. The display, and the paste which is used for the displays and is a raw material for the displays are provided.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

公開された発明は、本発明の目的を達成する。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-235074
(P2002-235074A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-------------|
| C 0 9 K 11/02 | | C 0 9 K 11/02 | Z 4 H 0 0 1 |
| 11/08 | | 11/08 | G 5 C 0 4 0 |
| 11/64 | C P M | 11/64 | C P M |
| H 0 1 J 11/02 | | H 0 1 J 11/02 | B |

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2001-266896 (P2001-266896)
(22) 出願日 平成13年9月4日 (2001.9.4)
(31) 優先権主張番号 特願2000-373989 (P2000-373989)
(32) 優先日 平成12年12月8日 (2000.12.8)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72) 発明者 奥山 健太郎
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(72) 発明者 信正 均
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(72) 発明者 川端 昇
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディスプレイ用蛍光体ペーストおよびディスプレイ用部材ならびにディスプレイ

(57) 【要約】

【課題】 パネル発光強度の低下ならび色度ずれが少なく、パネル発光輝度が高いディスプレイ用蛍光体ペーストおよびディスプレイ部材ならびディスプレイを提供することを目的とする。

【解決手段】 2価のユーロピウムを賦活した格子定数 c が 22.630 オングストローム以下である板状のアルミン酸塩蛍光体または2価のユーロピウムを賦活し、金属を含むリン酸塩で被覆された板状のアルミン酸塩蛍光体を含む蛍光体層を有するディスプレイ用部材及びディスプレイならびにその原料となるディスプレイ用ペースト。

【特許請求の範囲】

【請求項1】2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体と樹脂成分を含む蛍光体ペーストであって、前記アルミン酸塩蛍光体が板状であり、かつ格子定数 c が22.630オングストローム以下であることを特徴とするディスプレイ用蛍光体ペースト。

【請求項2】2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体と樹脂成分を含む蛍光体ペーストであって、前記アルミン酸塩蛍光体が板状であり、かつ金属を含むリン酸塩がアルミン酸塩蛍光体に対して重量被覆率0.01～3%で被覆されていることを特徴とするディスプレイ用蛍光体ペースト。

【請求項3】樹脂成分がセルロース系樹脂またはアクリル系樹脂であることを特徴とする請求項1または2に記載のディスプレイ用蛍光体ペースト。

【請求項4】アルミン酸塩蛍光体を70～95重量%、樹脂成分を5～30重量%含むことを特徴とする請求項1または2に記載のディスプレイ用蛍光体ペースト。

【請求項5】2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体からなる蛍光体層を有するディスプレイ用部材であって、前記アルミン酸塩蛍光体が板状であり、かつ格子定数 c が22.630オングストローム以下であることを特徴とするディスプレイ用部材。

【請求項6】2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体からなる蛍光体層を有するディスプレイ用部材であって、前記アルミン酸塩蛍光体が板状であり、かつ金属を含むリン酸塩がアルミン酸塩蛍光体に対して重量被覆率0.01～3%で被覆されていることを特徴とするディスプレイ用部材。

【請求項7】金属を含むリン酸塩の平均厚みが1～15nmであることを特徴とする請求項6に記載のディスプレイ用部材。

【請求項8】金属がLi、K、Mg、Ca、Al、Ba、Agの群から少なくとも1種以上含むことを特徴とする請求項6に記載のディスプレイ用部材。

【請求項9】金属を含むリン酸塩が蛍光体表面に対して、表面被覆率50～100%で被覆されていることを特徴とする請求項6に記載のディスプレイ用部材。

【請求項10】アルミン酸塩蛍光体のアルミニウム元素が化学量論組成に対して過剰であることを特徴とする請求項5または6に記載のディスプレイ用部材。

【請求項11】アルミン酸塩蛍光体のアルミニウム元素の過剰量が化学量論組成に対して10%以下であることを特徴とする請求項10に記載のディスプレイ用部材。

【請求項12】アルミン酸塩蛍光体の化学量論組成式が $\text{MMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ であり、かつ元素MがBa、SrおよびCaの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項5または6に記載のディスプレイ用部材。

【請求項13】アルミン酸塩蛍光体のマグネシウム元素の量が化学量論組成に対して90～100%であること

を特徴とする請求項12記載のディスプレイ用部材。

【請求項14】アルミン酸塩蛍光体の2価のユーロピウムの置換量が元素Mに対して5～20at%であることを特徴とする請求項12に記載のディスプレイ用部材。

【請求項15】請求項5～14のいずれかに記載のディスプレイ用部材を用いてなることを特徴とするディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイ（以下、PDPと略す）、電子放出素子を用いた画像形成装置（以下、FEDと略す）あるいは蛍光表示管（以下、VFDと略す）などの、蛍光体粉末からなる蛍光体層を有するディスプレイ、およびディスプレイ用部材ならびにそれらの原料となる蛍光体ペーストに関する。

【0002】

【従来の技術】薄型・大型テレビに使用できるディスプレイとして、PDPが注目されている。PDPの構造例の分解斜視図を図1に示す。PDPには蛍光体層が設けられるが、蛍光体層は紫外線で励起発光する蛍光体粉末からなり、蛍光体粉末と樹脂成分からなるペースト、またはペーストをシート状にしたものをパネル基板に配置し、その後500℃前後で焼成し、ペースト中の樹脂成分を焼失させる工程を通して形成させる。蛍光体層形成法としては、スクリーン印刷法やノズル孔からのペーストを吐出する方法、感光性ペースト法などがある。PDPをより高い表示品位にするために、蛍光体層の発光強度や発光効率の向上が望まれている。しかし、上記ペースト焼成工程およびパネル化後の長時間点灯において

30 は、特に2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体を使用した青色蛍光体の発光強度の低下ならびに色度ずれが大きく、パネル発光輝度の低下、白色色温度の低下が起り問題となっている。

【0003】これに対し蛍光体粉末自体の改善としては、特開平8-85787号公報には2価のユーロピウム賦活アルミン酸塩蛍光体にInを添加することで、アルミン酸塩蛍光体の結晶中のスピネルブロック間にInが1価あるいは2価の形で存在し、このInが焼成時に2価のユーロピウムが酸化する代わりに酸化されることにより発光強度の低下を抑制させることが示されている。また、特開平8-143863号公報にはSm、Tm、Ybの少なくとも1種を添加することで、Sm、Tm、Ybの少なくとも1種がアルミン酸塩蛍光体の結晶中のスピネルブロック間に2価で存在し、同様に発光強度の低下を抑制させることが示されている。また、National Technical Report Vol.43 No.2 Apr.1997では焼成による発光強度の低下を抑制するには副生成物の生成を抑えることが有効であり、良好な結晶性を有する化学量論組成の蛍光体により実現できることが示されてい

る。

【0004】また、置換対象のバリウムに対する2価ユーロピウムの賦活量を調整することで、焼成または長時間放電による発光強度の低下を抑制する技術も開示されている。特開平11-246856号公報には2価のユーロピウムの賦活量を、置換対象のバリウム元素に対して8at%に限定することで、焼成による発光強度の低下抑制できることが示されている。また、特開平8-60147号公報には2価のユーロピウムに比してイオン半径の小さいBaの置換量を低減し、すなわち、2価のユーロピウムの賦活量を増大させ、長時間点灯放電による経時変化を抑制することが示されている。特開平8-319483号公報にはリン酸化合物を被覆し、ベッキングによる発光特性の劣化を抑制する技術が開示されている。

【0005】一方、上記問題に対して蛍光体ペーストでの改善方法としては、特開平10-324869号公報で有機バインダー樹脂として特定なメタクリル酸エステル共重合体を使用することにより、有機物分解による蛍光体の構造変化を抑制し、輝度低下を防止することが示されている。

【0006】このように、これまでは蛍光体粉末の酸化、長時間点灯、ペースト焼成のいずれかで生ずる輝度低下や色ずれを防止する技術が開示されている。しかしこれら手段によっても、まだ焼成工程およびパネル化後の長時間点灯における発光強度の低下の抑制効果は不十分であった。すなわち、焼成工程およびパネル化後の長時間点灯の両者について、発光強度の低下を抑制できなかった。また、蛍光体表面に他の化合物を被覆した場合、蛍光体同士が凝集しやすくなりペースト中での分散が不良となり、生産効率が低下しやすいという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】アルミン酸塩蛍光体の発光は、例えばPDPにキセノンとネオンの混合ガスを使用した場合、147nmの紫外線が発生するが、この紫外線のエネルギーを母体結晶が吸収してそのエネルギーを発光中心となる発光イオンに伝達し励起させ、発光イオンが発光単位から基底単位に戻るときに光を放出することで起こる。したがって、発光イオン自身やその近傍の変化のみならず母体結晶の変化が発光強度に大きく影響してくる。つまり、ペースト中の成分、外的な要素によりペーストとして焼成したことや、長時間点灯で紫外線や荷電粒子が照射したことにより、母体結晶の微細構造変化、母体結晶中の欠陥・不純物元素の増加があり蛍光体層の発光強度の低下が起こると考え、検討の結果、蛍光体粉末の形状と母体結晶の格子定数 c が蛍光体粉末自体の輝度低下の重大な要素であることを見出した。

【0008】すなわち、本発明の課題は、2価のユーロ

ピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体において、母体結晶の格子定数 c を低減することで、ペースト焼成工程および長時間点灯における発光強度の低下ならびに色度ずれが少なく、すなわちペースト焼成および長時間点灯による発光維持率が高く、パネル発光輝度が高いディスプレイ部材ならびにディスプレイを提供することにある。

【0009】さらに、従来の熱劣化抑制を目的とした被覆層を形成した蛍光体では、蛍光体ペースト中で蛍光体同士が凝集しやすく、蛍光体ペースト作成工程においてスクリーン版の目詰まりが生じやすかったと考えられる。

【0010】そこで、さらに本発明は、従来の技術における上述した課題にも鑑みてなされたもので、その目的とするところは、ペースト焼成や長時間点灯による輝度劣化が少なく、スクリーン版の目詰まりやノズル孔詰まりなどが発生しにくく安定に生産できる蛍光体ペーストを提供し、欠陥や発光特性のばらつきが少なく信頼性の高いディスプレイを提供することにある。

【0011】

20 【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、以下の構成を有する。すなわち、本発明の蛍光体ペーストは、2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体と樹脂成分を含む蛍光体ペーストであって、前記アルミン酸塩蛍光体が板状であり、かつ格子定数 c が2.630オングストローム以下であることを特徴とする。

【0012】また、本発明の蛍光体ペーストは、2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体と樹脂成分を含む蛍光体ペーストであって、前記アルミン酸塩蛍光体が板状であり、かつ金属を含むリン酸塩が蛍光体に対して重量被覆率0.01~3%で被覆されていることを特徴とする。

【0013】また本発明のディスプレイ用部材は、2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体からなる蛍光体層を有するディスプレイ用部材であって、前記アルミン酸塩蛍光体が板状であり、かつ格子定数 c が2.630オングストローム以下であることを特徴とする。

40 【0014】また、本発明のディスプレイ用部材は、2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体からなる蛍光体層を有するディスプレイ用部材であって、前記アルミン酸塩が板状であり、かつ金属を含むリン酸塩が蛍光体に対して重量被覆率0.01~3%で被覆されていることを特徴とする。

【0015】さらに、本発明のディスプレイは、上記のディスプレイ用部材を用いてなることを特徴とする。

【0016】

50 【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態について説明する。まず本発明のディスプレイ用蛍光体ペーストについて説明する。PDPに蛍光体層を形成

するときは蛍光体ペーストそのものを塗布して形成する以外にも、蛍光体ペーストを一度シート状にしたものを用いても構わない。

【0017】本発明の蛍光体ペーストは、2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体と樹脂成分を必須成分とし、有機溶剤等の適当な溶媒に分散および溶解したものである。蛍光体ペースト中には、発光強度、色度等の調整のために2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体以外の蛍光体や他の無機粒子を含んでいてもよいが、2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体の含有量は70重量%以上が好ましい。より好ましくは85重量%以上である。さらに好ましくは95重量%以上である。具体的には、 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$: Sb、 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$: Eu、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$: Eu、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$: Eu、 $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$: Eu、 Sr_2PO_7 : Sn、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$: Ti、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: Tl、 $(\text{Ca}, \text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2$: Tl、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$: Eu、 SrMgP_2O_7 : Eu、 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$: Eu、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_7$: Pb、 $(\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Si}_2\text{O}_7$: Pb、 BaSi_2O_6 : Pb、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: Eu、 Y_2SiO_5 : Ce、 CaWO_4 : Pbなどを含んでもよい。蛍光体以外には、カーボンブラック、チタンブラックなどの顔料や、水ガラス、低融点ガラスなどの結着材も含んでもよい。

【0018】本発明の蛍光体ペーストで用いられる2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体は、その形状が板状であり、かつ格子定数cが22.630オングストローム以下であるか、その形状が板状であり、かつ金属を含むリン酸塩が蛍光体に対して重量被覆率0.01~3%で被覆されていることが重要である。

【0019】ここで、蛍光体粉末が板状であるとは、一つの蛍光体粉末の長軸をlと短軸をmとした時、 l/m が2.0以上であることをいう。本発明の蛍光体粉末の空間群は $P6_3/mmc$ であり、格子定数cは電子線回折やX線回折から求めることができる。

【0020】本発明においては、蛍光体粉末を板状にし、かつ格子定数cを22.630オングストローム以下にすることで、大気中でのペースト焼成やパネル化後の長時間点灯による発光強度の低下を抑制できる。これは、詳細は不明であるが次の理由によると推定している。

【0021】一般にアルミン酸塩蛍光体は六方晶系の化合物であり、発光イオンである2価のユーロピウムはスピネルブロック間に挟まれた位置に存在している。スピネルブロック間はスピネル内に比べて原子の結合距離が長く、結晶格子のc軸に垂直な方向(c面内)に隙間のある層状構造をしている。したがって、スピネルブロック内に比べてスピネルブロック間の方が、ペースト焼成や長時間点灯などによる影響を受けやすいと考えられ

る。蛍光体粉末が板状であると、透過電子顕微鏡(TEM)観察から蛍光体粉末形状の短軸方向と結晶格子のc軸方向が揃って成長しているため、蛍光体粉末表面においてc面が露出している割合が多い。c面が露出している割合が多いと隙間のあいたスピネルブロック間が蛍光体表面に露出する割合が少なくなり、ペースト焼成や長時間点灯などにより母体結晶や2価のユーロピウムが影響を受けにくいと考えている。さらに格子定数cは、隣接するc面間隔を意味するのでスピネルブロック間の隙間と正の相関があり、22.630オングストローム以下であるとスピネルブロック間の結合距離が短く、すなわち結晶が強固となり、ペースト焼成や長時間点灯による影響を受けにくいと考えている。このような理由から格子定数cが小さい程、ペースト焼成や長時間点灯による発光強度の低下は抑制できるが、未焼成粉末の発光強度や色度という観点から、格子定数cは22.550オングストローム以上であることが好ましい。

【0022】蛍光体粉末は、例えば以下の方法で合成できる。蛍光体原料として、酸化バリウム、水酸化バリウム、炭酸バリウム等のバリウム化合物、酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム等のストロンチウム化合物、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム等のカルシウム化合物、酸化ユーロピウム、フッ化ユーロピウム等のユーロピウム化合物、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム等のマグネシウム化合物、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等のアルミニウム化合物等を所定量秤量する。必要に応じ結晶成長促進剤としてフッ化バリウム、フッ化アルミニウム、フッ化マグネシウム等のフ

ラックスを添加してもよい。

【0023】原料混合物を十分にボールミル等で混合した後、坩堝に入れ窒素あるいは窒素酸素等の還元雰囲気にて、通常1300℃~1700℃の温度で2~40時間かけて1回以上焼成し、室温まで徐冷する。好ましくは2回以上焼成する。還元雰囲気中で焼成することによりユーロピウムを3価から2価に還元する。この焼成物に分散、洗浄、乾燥、分級等の後処理を行い、本発明で使用する2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体を得ることができる。また、蛍光体ペースト中での分散性向上やさらに焼成による発光強度の低下を抑制するため無機物、有機物を蛍光体粒子粉末の表面に被覆する表面処理を行っても良い。

【0024】格子定数cを22.630オングストローム以下にするには、上記の還元雰囲気中での焼成前、焼成後のいずれかまたは双方で、空気、酸素、水蒸気、酸素窒素混合ガス等の酸素を含む雰囲気中で300℃~1300℃の温度で1~10時間程度焼成することが好ましい。好ましくは350℃~600℃である。この導入ガス流量、昇温・降温速度は、坩堝、焼成炉の大きさ等により適宜調節することができる。このようにして、蛍

光体の酸素濃度や母体結晶の結晶性等が変化し、格子定数 c が22.630オングストローム以下になるものと推定している。

【0025】蛍光体粉末が板状ではなく例えば球状であると、1つの粉末の中に複数の結晶粒子が折り重なったような構造を呈しやすいので（大塚ら:Proceedings of International Display Workshop'97 pp.621 (1997).）、結晶粒界が多く、励起エネルギー移動の損失や電子トラップが生じやすいと考えられる。したがって無放射遷移する確率が増大し、発光強度の低下を招きやすい。格子定数 c が22.630オングストロームよりも大きいスピネルブロック間の結合が強固ではないので、ペースト焼成や長時間点灯により結晶の微細な構造が変化しやすく、同じく発光強度の低下を生じやすい。

【0026】また、蛍光体粉末を板状にし、かつ金属を含むリン酸塩で重量被覆率0.01~3%で被覆することで、大気中でのペースト焼成やパネル化後の長時間点灯による発光強度の低下を抑制し、さらに、ペースト中での分散性が向上し、スクリーン版やノズル孔の目詰まりの発生を抑制することが可能となる。したがって、安定かつ連続で蛍光体形成工程を実施できるので、生産効率が改善され、欠陥の発生頻度が減少するので、欠陥が少ないディスプレイが作製できる。すなわち、輝度劣化抑制とペースト中での分散性向上が両立することが可能となる。

【0027】輝度劣化が抑制できるのは、ペースト焼成やパネル化後の長時間点灯において、被覆層が保護層として働き、母体結晶の微細構造変化、母体結晶中の欠陥・不純物増加の抑制、発光イオンの変化が抑制されるためであると推定される。また、ペースト中での分散性が向上するのは、以下のように推定される。すなわち、分散性が不良となるのは、アルミン酸塩蛍光体表面のアルミと後述の樹脂成分が相互作用することで結合しネットワークを形成してしまい、蛍光体ペーストの平均組成に比べて粉末組成がリッチな領域が局所的に生成してしまうことが原因であると考えられる。したがって、蛍光体表面に被覆層を形成することで、蛍光体表面のアルミと樹脂がネットワークを形成しにくくなる。

【0028】重量被覆率は、リン酸塩で被覆した蛍光体を酸やアルカリで溶解し、ICP発光分析法などで分析することができる。

【0029】金属を含むリン酸塩を重量被覆率3%よりも多く被覆すると、被覆処理後に蛍光体同士がくっつきやすく、単分散できなくなる。また、このような凝集を解す目的で、乳鉢やビーズミルなどでこのような凝集を解そうとしても、被覆したリン酸塩が剥離してしまったり、蛍光体の母体結晶がダメージを受けたりしてしまう。

【0030】重量被覆率が0.01重量%よりも少なく被覆すると、保護膜として機能せず蛍光体同士が凝集し

たり、ペースト焼成や長時間点灯による輝度劣化がおおきくなってしまう。好ましくは重量被覆率0.1~2%である。より好ましくは重量被覆率0.5~1%である。

【0031】蛍光体に金属を含むリン酸塩を形成する方法は特に限定されないが、溶剤中に被覆するリン酸塩と蛍光体を入れ、均一に攪拌混合し、溶剤と蛍光体とを濾紙で分別したり、加熱乾燥することで蛍光体にリン酸塩を被覆できる。また、蛍光体が入った溶剤中でリン酸と金属塩を反応させ、蒸発濃縮し結晶を析出させることで、蛍光体を被覆してもよい。さらに蛍光体表面にリン酸塩をより固着させるために200~500℃程度で加熱してもよい。重量被覆率は、溶剤中に添加するリン酸塩量やリン酸と金属塩の量を適宜調整することができる。リン酸塩を溶剤中に添加する方法で蛍光体に被覆する場合、添加するリン酸塩はできるだけ細かい方が好ましいが、0.5 μ m以下である方が好ましい。より好ましくは0.1 μ m以下である。さらに好ましくは0.05 μ m以下である。

【0032】発光強度の低下抑制とペースト中での分散性向上という観点からは、金属を含むリン酸塩の平均厚みが1~15nmであることが好ましい。より好ましくは、1~10nmである。さらに好ましくは1~5nmである。ここで、平均膜厚とは、透過電子顕微鏡で被覆した蛍光体の断面像を観察し、被覆層が形成されている部分の厚みを測定することで求めることができる。金属を含むリン酸塩が1nmよりも薄い場合、ペースト焼成や長時間点灯による保護膜としての機能が発現しにくい。また、15nmよりも厚い場合には、パネル点灯時に励起紫外線が蛍光体表面のリン酸塩で吸収されてしまうので、発光強度が低下しやすい傾向にある。

【0033】また、被覆する金属を含んだリン酸塩は、蛍光体表面に対して、表面被覆率50~100%で被覆されていることが好ましい。より好ましくは、75~100%である。さらに好ましくは90~100%である。蛍光体表面に対して高い表面被覆率とするには、リン酸塩と金属塩を反応させ、蒸発濃縮し結晶を析出させる方法が好ましい。表面被覆率が50%よりも低い場合、上述したようにペースト焼成や長時間点灯における保護膜としての機能が発現しにくく、また、ペースト中での分散性が低下しやすい。

【0034】リン酸塩中の金属は、Li、K、Mg、Ca、Al、Ba、Agの群の中から少なくとも一種以上含むことが望ましい。さらに、Mg、Ca、Baの金属を1種以上含むことが望ましい。これは、このような金属を含んだリン酸塩以外のリン酸アンモニウム塩などを被覆した蛍光体を用いた場合は、蛍光体ペースト中において樹脂成分と反応したりペースト焼成工程においてアンモニアが発生してしまうので焼成の排気設備に影響を与えやすいからである。

【0035】本発明の蛍光体ペーストの樹脂成分は、蛍光体粉末の発光強度の劣化の少ない通常400～550℃程度の比較的低温で焼成される熱可塑性樹脂が好ましく、このような低温で焼成できる樹脂成分として、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシルエチルセルロース、ヒドロキシルプロピルセルロース、ヒドロキシルエチルプロピルセルロース等のセルロース系樹脂ならびポリメチルメタクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリイソブチルメタクリレートや必要に応じてこれらの塗布性や熱分解性を改善するために、これらにメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシルエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシルブチル（メタ）アクリレート、フェノキシ2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート等のアクリル系モノマーを共重合させたアクリル系樹脂等を用いることができる。

【0036】蛍光体粉末と樹脂成分の含有量は、乾燥状態の蛍光体ペーストに対して、蛍光体粉末が70～95重量%と樹脂成分5～30重量%であることが好ましい。より好ましくは蛍光体粉末が80～90重量%、樹脂成分が10～20重量%である。ここで、樹脂成分とは樹脂を溶媒に溶解させる前の固形分を指す。

【0037】樹脂成分が少なすぎる場合には、ペースト中の蛍光体粉末の分散安定性、ペーストの粘度や流動性、塗布膜の膜厚保持性などを得ることができなくなる傾向にある。また、樹脂成分が多すぎると、焼成による樹脂成分の除去が不完全になり残渣として残り発光強度が低下する傾向にあり、また焼成で有機成分を除去するのに時間を要し、蛍光体粉末自体の焼成劣化が増大する傾向にある。

【0038】本発明の蛍光体ペーストの溶媒は、樹脂成分と分離しない有機溶媒であればよく、アルコール類、エーテル類、エステル類などおよびその混合系が好ましい。特に、バインダー樹脂をよく溶解すると共に、蛍光体粉末を十分に分散させ、塗布性が優れていることからテルピネール（ターピネオール）を用いることが好ましい。市販のテルピネオールは3つの異性体の混合物であり、沸点217～219℃の液体である。また、蛍光体ペーストの粘度調整をするため、テルピネオールに沸点が同程度の芳香族系アルコール、例えばベンジルアルコールを混合することが好ましい。樹脂成分と溶媒の比率はペーストの粘度、蛍光体ペーストの塗布性などの観点から適宜調節することができる。

【0039】本発明の蛍光体ペーストは、フォトソリッド

ラフィー法による形成する場合、感光性を付与させるために、感光性モノマーとして炭素-炭素不飽和結合を含有する化合物とベンゾフェノンなどの光重合開始剤ならび光散乱を抑えるスダン4等の有機染料を含有してもよい。

【0040】本発明の蛍光体ペーストは、さらに必要に応じて、アニオン性や非イオン性界面活性剤等の有機化合物分散剤や、高級脂肪族系アルコール、可塑剤（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセル等）等を含有してもよい。また、ペーストの系引きや蛍光体層塗布形状の観点から、必要に応じチキソトロピー性付与剤を添加してもよい。例えば、シリカ微粒子（例えば、日本アエロジル製“380”、“R974”）である。

【0041】本発明の蛍光体ペーストは、特に限定されるものではないが攪拌機を用いてバインダー樹脂を溶媒中に加熱溶解（通常80℃程度）して作製したバインダー溶液に対し、蛍光体粉末を例えば3本ロール、ボールミル、ビーズミル等の分散機を用いて混練することで、製造することができる。例えば、あらかじめ所定量に調整しておいた有機バインダーと蛍光体を混合するだけでなく、所定量より溶媒または樹脂成分を少な目にした有機バインダーと蛍光体を混合し、しかる後残りの溶媒または樹脂成分を追加・混合したりすることができる。なかでも、所定量よりも樹脂成分を少な目にし有機バインダーと蛍光体を混合し、あらかじめスラリーを作製しておき、所定量になるように最後に残りの樹脂成分と溶媒を追加・混合することが好ましい。

【0042】発光強度の低下を抑制するという点からは、アルミン酸塩蛍光体のアルミニウム元素が化学量論組成に対して過剰であることが好ましい。アルミニウム元素が化学量論組成に対して過剰であると、蛍光体粉末を樹脂成分と溶媒等により分散させペースト化した後、樹脂成分などの有機バインダー成分を焼失させるため大気中で焼成することで起こる発光強度の低下を抑制しやすい。この発光強度の低下は、アルミン酸塩に賦活した2価のユーロピウムが大気中での焼成により酸化され3価となり、アルミン酸塩の母体結晶が紫外線を吸収し伝達されてきたエネルギーを発光せずに無輻射で基底状態に遷移するため発生すると推定されている。

【0043】また、粉末のみを焼成する場合と比較して、ペーストにして焼成した場合の方がより大きく発光強度が低下するが、これは母体結晶自体が熱劣化し、励起紫外線領域（PDPでは147nm付近）での吸収、エネルギー伝達が低下するためと推定される。本発明の蛍光体ペーストは、化学量論組成に対してアルミニウム元素が過剰な組成であるので、特に発光領域となる蛍光体粉末表層（表面から約100nmまで）における母体結晶のペースト焼成による、熱劣化や、2価のユーロピウムの酸化が抑えられるものと推定している。

【0044】また、アルミニウム元素の過剰量は化学量論組成に対して、10%以下であることが好ましい。過剰量が10%より大きいと、蛍光体粉末合成時に単一相にならず副生成物が発生し、発光強度の低下ならびに色度の y 値が大きくなり、青色の色純度が低下しパネルでの色再現性範囲が狭くなる傾向がある。好ましくは化学量論組成に対して0.1~9.5%の範囲内である。より好ましくは1~9%の範囲内であり、さらに好ましくは2~8%の範囲内である。

【0045】ここで、化学量論組成のアルミン酸塩としては、例えば、 $\text{MMgAl}_{14}\text{O}_{23}$ 、 $\text{MMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $\text{MMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ 、 $\text{MMg}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{24}$ 、 $\text{M}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{22}$ 、 $\text{M}_3\text{Mg}_4\text{Al}_{18}\text{O}_{18}$ 、 $\text{M}_3\text{Mg}_5\text{Al}_{18}\text{O}_{26}$ などが挙げられる。元素MはBa、SrおよびCaの少なくとも1種を含むことが好ましい。なかでも、パネル点灯時の発光強度低下ならびに色度ずれが少ないという点から、 $\text{MMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ の原子式のアルミン酸塩がより好ましく用いられる。

【0046】また、 $\text{MMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ の原子式のアルミン酸塩蛍光体の場合、ペースト焼成による輝度低下や色度ずれ抑制のためには、マグネシウム元素量が化学量論組成に対して90~100%であることが好ましい。マグネシウム元素量が化学量論組成に対して90%よりも少ない場合、および100%よりも多い場合、ペースト焼成後の輝度低下や色度ずれが大きくなる傾向にあるからである。

【0047】また、アルミン酸塩蛍光体の2価のユーロピウムの置換量が元素Mに対して5~20at%の範囲内であることが好ましい。置換量が5at%より小さいと、パネル化後の長時間点灯により2価のユーロピウムの近傍に深いエネルギー準位をもつ電子トラップが形成されて、発光強度低下および色度ずれが大きくなることがある。置換量が20at%より大きくなるとペースト焼成による発光強度の低下および色度ずれが大きくなることがあり、また、50at%以上では濃度消光により未焼成の蛍光体粉末まで発光強度が低下する傾向にある。

【0048】蛍光体粉末の粒子径は、レーザー回折散乱法（例えばマイクロトラック製HRA粒度分布計を用いた湿式測定）で測定される累積平均粒子径D50が0.5~10 μm の範囲内、さらには1~5 μm の範囲内であることが好ましい。より好ましくは2~3.5 μm である。平均粒径を0.5 μm 以上とすることで粉末の凝集性を抑え、ペーストの塗布性を良好なものとし、塗布膜および焼成後の蛍光体層の緻密性や均質性をより良好なものとする事ができる。10 μm 以下とすることで焼成後の蛍光体層表面の凹凸を抑え、発光の乱反射による輝度の低下や輝度のばらつきをより防ぐことができる。

【0049】また、蛍光体粉末の最大粒子径は40 μm 以下、さらには20 μm 以下とすることが好ましい。最

大粒径を40 μm 以下とすることで焼成後の蛍光体層の凹凸をより抑えることができる。さらに20 μm 以下にすることは、粉末の充填性にも好ましい。また、最大粒径は、蛍光体ペーストの塗布方法とも関わり、スクリーン印刷法の場合はメッシュの開口率に関係し、ディスペンサー法などのノズル内径と関係してくるので、これらの点を考慮することが肝心である。

【0050】次に本発明の蛍光体ペーストを用いたディスプレイ用部材ならびディスプレイ例のPDPについて作製手順に沿って説明するが、これらに特に限定されず、FEDやVFDなどにも好ましく適用することができる。ディスプレイ用部材とは、画像表示に用いる蛍光体粉末からなる蛍光体層を有するものである。

【0051】（背面板）本発明のPDP用部材としての背面板に用いる基板としては、ソーダガラスの他にPDP用の耐熱ガラスである旭硝子社製の“PD200”や日本電気硝子社製の“PP8”を用いることができる。

【0052】ガラス基板上に銀やアルミニウム、クロム、ニッケルなどの金属によりアドレス電極を放電セルのピッチにてストライプ状に形成する。形成する方法としては、これらの金属の粉末と有機バインダーを主成分とする金属ペーストをスクリーン印刷でパターン印刷する方法や、有機バインダーとして感光性有機成分を用いた感光性金属ペーストを塗布した後に、フォトマスクを用いてパターン露光し、不要な部分を現像工程で溶解除去し、さらに、通常400~600℃に加熱・焼成して金属パターンを形成する感光性ペースト法を用いることができる。また、ガラス基板上にクロムやアルミニウム等の金属を蒸着した後に、レジストを塗布し、レジストをフォトマスクを用いてパターン露光・現像した後にエッチングにより、不要な部分の金属を取り除くエッチング法を用いることができる。

【0053】電極厚みは1~10 μm が好ましく、2~5 μm がより好ましい。電極厚みが薄すぎると抵抗値が大きくなり正確な駆動が困難となる傾向にあり、また消費電力も上昇する、厚すぎると材料が多く必要になり、コスト的に不利な傾向にある。アドレス電極の幅が細すぎると抵抗値が高くなり正確な駆動が困難となる傾向にあり、太すぎると隣合う電極間の距離が短くなるため、ショート欠陥が生じやすい傾向にある。さらに、アドレス電極は表示セル（画素の各RGBを形成する領域）に応じたピッチで形成される。通常のPDPでは100~500 μm ピッチ、高精細PDPにおいては100~250 μm のピッチで形成するのが好ましい。さらに、放電の安定化のためにアドレス電極層の上に誘電体層を設けても良い。

【0054】アドレス電極層を形成したガラス基板上に、電極層と平行に位置した隔壁をサンドブラスト法、型転写法、フォトリソグラフィ法等によって形成する。本発明に使用する隔壁の材料としては特に限定され

ず、珪素およびホウ素の酸化物を含有するガラス材料が適用される。また、屈折率が1.5~1.68のガラス材料を70重量%以上含むことがフォトリソグラフィ法によって形成する場合有利である。隔壁形状としては、特に限定されないが、ストライプ状、井桁状、六角形状などがよい。

【0055】電極層および隔壁層を形成したガラス基板上に蛍光体層を、感光性蛍光体ペーストを用いたフォトリソグラフィ法、ディスペンサー法、スクリーン印刷法等によって形成する。本発明に使用する赤色と緑色の蛍光体材料は特に限定されず、蛍光体粉末が適用される。例えば、赤色では、 $Y_2O_3:Eu$ 、 $YVO_4:Eu$ 、 $(Y, Gd)BO_3:Eu$ 、 $Y_2O_3S:Eu$ 、 $r-Zn_3(PO_4)_2:Mn$ がある。緑色では、 $Zn_2GeO_4:Mn$ 、 $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 、 $LaPO_4:Tb$ 、 $ZnS:Cu, Al$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn, As$ 、 $(ZnCd)S:Cu, Al, Zn$ 、 $O:Zn$ などがある。青色は、前述した本発明の板状であり、かつ格子定数 c が22.630オングストローム以下である2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体や金属を含んだリン酸塩が蛍光体に対して重量被覆率0.01~3%で被覆されている2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体を用いる。このようにして、背面板を作製することができる。

【0056】(前面板)前面板に用いるガラス基板については、背面板に述べたものと同様である。ガラス基板上に、酸化錫、ITOなどの透明電極をリフトオフ法、フォトリソグラフィ法などによって形成する。

【0057】次に、透明電極を形成したガラス基板上に、銀やアルミ、銅、金、ニッケル等をスクリーン印刷や感光性導電ペーストを用いたフォトリソグラフィ法によって、バス電極層をパターン形成する。

【0058】透明電極およびバス電極を形成したガラス基板上に、透明誘電体層をスクリーン印刷法などにより形成する。本発明に使用する透明誘電体材料は特に限定されないが、 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 を含有する誘電体材料が適用される。

【0059】さらに、透明誘電体層を保護し放電電圧を下げる目的で、透明誘電体層を覆う形で保護膜を形成する。保護膜には、一般にアルカリ土類金属の酸化物を用いることができる。特に MgO は耐スパッタ性に優れ、2次電子放出係数が高いため、好ましく適用される。 MgO 保護膜は電子ビーム蒸着法、 Mg ターゲットの反応性スパッタ法、イオンプレーティング法で形成する。このようにして前面板を作製することができる。

【0060】(プラズマディスプレイ)これらプラズマディスプレイ用部材の背面板と前面板を用いて、背面板と前面板と封着後、前背面の基板間隔に形成された空間に、ヘリウム、ネオン、キセノンなどから構成される放電ガスを封入後、駆動回路を装着してプラズマディス

レイを作製できる。

【0061】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて、具体的に説明する。但し、本発明はこれに限定されない。

【0062】(測定方法)

(1) 格子定数 c

格子定数 c は、広角X線回折測定装置を用いてX線回折プロファイルを測定し、ミラー指数(004)面、(006)面、(008)面の各回折線のピーク角度から算出した。X線は、湾曲結晶モノクロメーターを使用したCu-K α 線を用いた。線源の出力は50KV-200mAとした。測定はステップ幅0.02°でステップスキャンで行った。スリットはDS:1°、RS:0.15mm、SS:1°とした。測定にはペースト焼成後の蛍光体粉末を用いた。

【0063】(2) 組成分析および重量被覆率

Ba、Mg、Al、Sr、Euの組成分析は、蛍光体約0.1gを炭酸ナトリウムとホウ酸で融解し、純水で加熱溶解した後、硝酸で酸性とし純水で定容とした後、この溶液を希硝酸で希釈した後、セイコーインスツルメンツ(株)製シーケンシャル型ICP発光分析装置(SS4000)を用いて、各元素について含有量を求め、相対値を算出した。なお、酸素の分析を行わなかったため、以下には化学量論組成式 $MMgAl_{10}O_{17}$ の場合、酸素量は O_{17} と記載した。

【0064】また、重量被覆率は次のように求めた。金属を含んだリン酸を被覆した蛍光体を組成分析と同様にICP発光分析装置を用いて分析し、含有していたリン量および被覆層中の金属量から、被覆されているリン酸塩としての重量を算出し、蛍光体自身の重量との比率を求めた。リン酸塩中の金属がMg、Al、Baの場合、これらの元素は蛍光体中にも存在しているので次のように算出した。被覆していない蛍光体の分析値からMg、Al、Baの各元素量とEu量の比($M1/Eu$)を算出し、次に同様にリン酸塩を被覆した蛍光体を分析し同元素とEu量の比($M2/Eu$)を求める。そして、次式より蛍光体中に存在した元素とリン酸塩中に存在した元素の比を出し、この比を用いてリン酸塩を被覆した蛍光体の分析値から、リン酸塩中の金属の重量およびリン酸塩としての重量を算出した。

【0065】

$$\{ (M2/Eu) - (M1/Eu) \} / (M1/Eu)$$

(3) 平均粒径

平均粒径は、蛍光体粉末約数十mgを純水中に超音波で分散させた後、レーザー回折散乱法を利用した粒度分布計(マイクロトラック社製HRA粒度分布計“MODEL No. 9320-X100”)を用いて測定した。累積平均粒子径D50を平均粒径とした。

【0066】(4) 粉末形状

走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて粉末形状を観察

し、30個の粒子の長軸長 l 、短軸長 m を求め、 l/m の平均値を求めた。 l/m の平均値が2.0以上である場合、板状とした。

【0067】(5) 蛍光体の発光特性

蛍光体の発光特性である発光強度（エネルギー）と色度は以下の通り測定した。蛍光体粉末約600mgを直径24mm、深さ1mmのSUS製の皿（サンプルホルダー）に盛り、ガラス板を押し当てて平らにする。この試料をチャンバー内に入れ、一度、ロータリーポンプでチャンバー内を5Pa以下に真空引きした後、純度99.9%以上の窒素ガスを流し、そのまま30分間放置してチャンバー内を窒素ガスで置換する。その後、ウシオ電機製エキシマ光発光ランプH0012（照射口：直径27mm）を内蔵したエキシマ光照射装置から146nm紫外光を入射角20度で試料面から25cm離れたところから照射する。発光強度と色度の測定は、試料面の真上23cmから大塚電子社製瞬間マルチ測光システムMCPD-2000で測定した。

【0068】一方、ペースト焼成後の発光特性を測定する試料は、蛍光体ペーストをスクリーン印刷法（スクリーン版：SUS#200）を用いてガラス基板上に乾燥厚み30 μ mになるように形成した塗布膜を、80℃のオーブンで30分間乾燥させ、その後焼成炉に入れ、500℃で15分間焼成したものを極き取り上記と同じサンプルホルダーに入れ測定した。

【0069】ペースト焼成発光維持率は、蛍光体粉末の発光強度の分光スペクトルの積分値（エネルギー）を I_p 、蛍光体ペーストにして焼成した後の蛍光体粉末の発光エネルギー I_s とした場合、 $I_s/I_p \times 100$ （%）で示したものである。

【0070】(6) パネルの発光特性

パネルの輝度、色度は、放電維持電圧170V、周波数30kHz、パルス幅3 μ mの放電条件で全面白色点灯させ、ミノルタ社製の分光放射輝度計CS-1000を用いて測定した。また、青色画素のみを点灯させ点灯初期の輝度 L_0 および色度 y_0 を測定し、さらに上記駆動条件で全面白色点灯を500時間行なった後青色画素のみ点灯させて輝度 L_{500} および色度 y_{500} を測定した。点灯発光維持率は、 $(L_{500}/y_{500}) / (L_0/y_0) \times 100$ にて算出した。

【0071】(7) 平均厚み

透過電子顕微鏡（TEM）用のサンプルをフォーカスイオンビーム（FIB）で作製し、300kVの透過電子顕微鏡を用いて蛍光体の断面像を観察し、被覆が形成されている領域の厚みを求めた。厚みは、蛍光体の断面像において10ヶ所の被覆層の厚みを求め、平均値を算出した。

【0072】(8) 表面被覆率

(7)と同様に蛍光体の断面像を観察し、30個の蛍光体粉末において、被覆層で蛍光体表面が覆われている蛍

光体表面の線分と、覆われていない蛍光体表面の線分の比率を求め、これを表面被覆率とした。

【0073】(9) ペーストの連続塗布特性

蛍光体ペーストをスクリーン印刷法により42インチガラス基板150枚を印刷し、印刷後のスクリーン版を300倍のデジタルマイクロスコープで観察し、スクリーン版のメッシュ部分に蛍光体ペーストとは異なる高粘度な異物が付着しているかを調べた。判定基準は次の通りである。すなわち、上記の判定実施後、高粘度な異物

10 (繊維くずなどは除く)がスクリーン版開口部の1個以上に付着し、完全に塞いでいる場合を“×”、開口部において50%程度付着している場合を“△”、ほとんど付着していない場合を“○”と判定した。

【0074】(実施例1)炭酸バリウム、酸化ユーロピウム、塩基性炭酸マグネシウム三水合物、 γ -アルミナの原料を組成にあわせて計量し、フラックスのフッ化アルミニウムを原料の γ -アルミナのアルミナ原子に対して数at%添加しボールミルにて十分混合した。その後、窒素・水素（5%）混合の還元雰囲気中で最高温度20 1450℃で昇温降下時間を含めて12時間掛けて1次焼成を行った。

【0075】次に、焼成分を粉碎、分級し再度上記と同一条件で2次焼成を行った後、酸素ガス雰囲気中で400℃の温度で2時間焼成した。更に、焼成分を分級、洗浄、乾燥、選別の処理を行い、アルミン酸塩蛍光体 $Ba_{0.9}MgAl_{10}O_{17} : Eu_{0.1}$ を得た。格子定数 c は22.629オングストロームであった。平均粒径は3.1 μ mであった。粉末形状は $l/m=4.5$ で板状であった。

30 【0076】次に、背面板を作製した。“PD200”3インチガラス基板上に感光性銀ペースト用いて、幅200 μ m、厚み3 μ m、ピッチ430 μ mのアドレス電極を形成した。

【0077】次いで誘電体層をスクリーン印刷法により20 μ m形成した。次いで感光性隔壁ペーストを用いたフォトリソグラフィー法により幅60 μ m、高さ120 μ m隔壁を形成した。青色蛍光体は、前述した $Ba_{0.9}MgAl_{10}O_{17} : Eu_{0.1}$ を、赤色蛍光体は $(Y, Gd, Eu)BO_3$ 、緑色蛍光体は $(Zn, Mn)_2SiO_4$ を用いた。テルピネオール：ベンジルアルコール：エチルセルロース=10：70：18の比率であらかじめ

80℃で加熱溶解した樹脂成分溶液を用意し、蛍光体粉末80重量%、樹脂成分（固形分）20重量%となるように蛍光体粉末と樹脂成分溶液を、3本ローラーで混練し蛍光体ペーストを得た。この蛍光体ペーストを、孔径150 μ m吐出ノズルを使用したディスペンサー法で隔壁上に隔壁底部と側部とも約30 μ mとなるように塗布した。80℃、20分の乾燥後、大気中で500℃、15分の焼成を行い、蛍光体ペースト中の有機成分の除去を行った。かくして背面板を作製した。

【0078】次に、前面板を作製した。旭硝子社製”P D 200” 3インチのガラス基板上に、ITOを用いて、ピッチ1290 μ m、線幅470 μ mのスクアン電極を形成した。また、その基板上に感光性銀ペースト法で電極幅120 μ m、厚み3 μ mのバス電極を形成した。

【0079】次に、透明誘電体ガラスペーストをスクリーン印刷により、表示部分のバス電極が覆われるように30 μ mの厚みで透明誘電体を形成した。誘電体を形成した基板上に電子ビーム蒸着により保護膜として、厚み0.5 μ mの酸化マグネシウム層を形成して前面板を作製した。

【0080】前面板と背面板の各電極が垂直に位置するように配置し、PbO、B₂O₃、セラミックフィラーなどからなるガラスフリットを用いて、前面板と背面板の封着を行った。封着後、封着した前面板と背面板内部を350℃程度に加熱しながら真空排気を行い、室温に冷却後Xe5%-Ne bal. ガスを66.5kPaまで封入した。最後に、駆動回路を実装し、PDPを完成した。

【0081】（実施例2）アルミン酸塩蛍光体の組成を実施例1に対してAlを4%過剰にしたBa_{0.9}MgAl_{10.4}O₁₇:Eu_{0.1}とした以外は実施例1同様に蛍光体粉末、およびPDPを作製した。蛍光体粉末の格子定数cは22.627オングストロームであった。平均粒径は3.3 μ mであった。粉末形状はl/m=4.1で板状であった。

【0082】（実施例3）アルミン酸塩蛍光体の組成を実施例1に対してAlを7%過剰にしたBa_{0.9}MgAl_{10.7}O₁₇:Eu_{0.1}とした以外は実施例1同様に蛍光体粉末、およびPDPを作製した。蛍光体粉末の格子定数cは22.628オングストロームであった。平均粒径は3.0 μ mであった。粉末形状はl/m=5.2で

板状であった。

【0083】（実施例4）アルミン酸塩蛍光体の組成を実施例1に対してAlを4%過剰にし、さらにMg量を97%にしたBa_{0.9}Mg_{0.97}Al_{10.4}O₁₇:Eu_{0.1}とした以外は実施例1同様に蛍光体粉末、およびPDPを作製した。蛍光体粉末の格子定数cは22.625オングストロームであった。平均粒径は3.1 μ mであった。粉末形状はl/m=4.7で板状であった。

【0084】（比較例1）蛍光体粉末作製時の酸素雰囲気中での焼成を行わなかったに以外は、実施例1と同様に蛍光体粉末、およびPDPを作製した。蛍光体粉末の格子定数cは22.650オングストロームであった。平均粒径は2.9 μ mであった。粉末形状はl/m=4.3で板状であった。

【0085】（比較例2）蛍光体粉末作製原料である γ -アルミナを平均粒径2.0 μ mの球状アルミナにした以外は、実施例1と同様に蛍光体粉末、およびPDPを作製した。蛍光体粉末の格子定数cは22.635オングストロームであった。平均粒径は2.6 μ mであった。粉末形状はl/m=1.8で球状であった。

【0086】（比較例3）アルミン酸塩蛍光体の組成を実施例1に対してAlを15%過剰にしたBa_{0.9}MgAl_{11.5}O₁₇:Eu_{0.1}とした以外は実施例1同様に蛍光体粉末、およびPDPを作製した。蛍光体粉末の格子定数cは22.660オングストロームであった。平均粒径は3.4 μ mであった。粉末形状はl/m=3.7で板状であった。

【0087】実施例1～4および比較例1～3の、l/m、格子定数c、ペースト焼成後およびパネル化後の発光特性を表1に示す。

【0088】

【表1】

表1

| | 組成 | 形状比 l/m | 格子定数c (オングスト ローム) | 未焼成粉末 発光強度*1 (%) | ペースト焼 成粉末発 光維持率 (%) | ペースト焼成後 | | パネル | |
|------|---|------------|-------------------------|------------------------|------------------------------|---------|-------|------------------------------|----------------|
| | | | | | | 色度x | 色度y | 白色輝度 (cd/m ²) | 点灯発光 維持率(%) |
| 実施例1 | Ba _{0.3} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.1} | 4.5 | 22.629 | 102 | 92 | 0.145 | 0.069 | 810 | 90 |
| 実施例2 | Ba _{0.3} MgAl _{10.4} O ₁₇ :Eu _{0.1} | 4.1 | 22.627 | 121 | 97 | 0.146 | 0.062 | 852 | 89 |
| 実施例3 | Ba _{0.3} MgAl _{10.7} O ₁₇ :Eu _{0.1} | 5.2 | 22.628 | 112 | 93 | 0.146 | 0.068 | 803 | 88 |
| 実施例4 | Ba _{0.3} Mg _{0.7} Al _{10.4} O ₁₇ :Eu _{0.1} | 4.7 | 22.625 | 120 | 98 | 0.142 | 0.060 | 860 | 91 |
| 比較例1 | Ba _{0.3} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.1} | 4.3 | 22.650 | 100 | 81 | 0.146 | 0.072 | 750 | 80 |
| 比較例2 | Ba _{0.3} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.1} | 1.8 | 22.635 | 98 | 79 | 1.146 | 0.073 | 741 | 82 |
| 比較例3 | Ba _{0.3} MgAl _{11.3} O ₁₇ :Eu _{0.1} | 3.7 | 22.660 | 90 | 70 | 0.144 | 0.075 | 662 | 75 |

*1:比較例1の値を100で規格化

【0089】実施例1～4の発光強度は、比較例1に対して高く、ペースト焼成発光維持率も90%以上あり、ペースト焼成後の色度yも小さい。パネル化後の白色輝度、点灯発光維持率も良好であるので、パネル化後の輝度低下が少なく高輝度なディスプレイである。特に、実施例4は実施例1～4の中で最も高輝度であり、より良

好な発光特性を示している。

【0090】(実施例5) アルミン酸塩蛍光体の組成をBaに対するEuの置換量を0.2にしたBa_{0.8}MgAl₁₀O₁₇:Eu_{0.2}にした以外は実施例1同様に蛍光体粉末、およびPDPを作製した。蛍光体粉末の格子定数cは22.622オングストロームであった。平均粒

径は $3.4\mu\text{m}$ であった。粉末形状は $l/m=4.9$ で板状であった。

【0091】（実施例6）アルミン酸塩蛍光体の組成をBaに対するEuの置換量を0.2にし、さらに実施例1に対してAlを6%過剰にした $\text{Ba}_{0.8}\text{MgAl}_{10.6}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.2}$ とした以外は実施例1同様に蛍光体粉末、およびPDPを作製した。蛍光体粉末の格子定数 c は 22.624 オングストロームであった。平均粒径は $3.2\mu\text{m}$ であった。粉末形状は $l/m=5.3$ で板状であった。

【0092】（実施例7）アルミン酸塩蛍光体の組成をBaに対するEuの置換量を0.2にし、さらに実施例1に対してAlを4%過剰にした $\text{Ba}_{0.8}\text{MgAl}_{10.4}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.2}$ とした以外は実施例1同様に蛍光体粉末、およびPDPを作製した。蛍光体粉末の格子定数 c は 22.629 オングストロームであった。平均粒径は $3.5\mu\text{m}$ であった。粉末形状は $l/m=4.0$ で板状であった。

【0093】（実施例8）アルミン酸塩蛍光体の組成を $\text{Ba}:\text{Eu}:\text{Sr}=0.7:0.2:0.1$ にした $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{MgAl}_{10.4}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.2}$ とした以外は実施例1同様に蛍光体粉末、およびPDPを作製した。蛍光体粉末の格子定数 c は 22.626 オングストロームであった。平均粒径は $3.2\mu\text{m}$ であった。粉末形状は $l/m=4.7$ で板状であった。

【0094】（実施例9）アルミン酸塩蛍光体の組成を

Baに対するEuの置換量を0.2にした $\text{Ba}_{0.8}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.2}$ にし、蛍光体粉末72重量%、樹脂成分（固形分）28重量%とし蛍光体ペーストを作製した以外は実施例1同様に蛍光体粉末、およびPDPを作製した。蛍光体粉末の格子定数 c は 22.624 オングストロームであった。平均粒径は $3.4\mu\text{m}$ であった。粉末形状は $l/m=4.6$ で板状であった。

10 【0095】（比較例4）蛍光体粉末作製時の酸素雰囲気中での焼成を行わず、さらにアルミン酸塩蛍光体の組成をBaに対するEuの置換量を0.2にした以外は、実施例1と同様に蛍光体粉末、およびPDPを作製した。蛍光体粉末の格子定数 c は 22.648 オングストロームであった。平均粒径は $3.6\mu\text{m}$ であった。粉末形状は $l/m=4.5$ で板状であった。

20 【0096】（比較例5）蛍光体粉末作製の原料であるγ-アルミナを平均粒径 $2.0\mu\text{m}$ の球状アルミナにし、さらにアルミン酸塩蛍光体の組成をBaに対するEuの置換量を0.2にした以外は、実施例1と同様に蛍光体粉末、およびPDPを作製した。蛍光体粉末の格子定数 c は 22.628 オングストロームであった。蛍光体粉末の平均粒径は $2.4\mu\text{m}$ であった。粉末形状は $l/m=1.7$ で球状であった。実施例5～9、および比較例4、5の l/m 、格子定数 c 、ペースト焼成後およびパネル化後の発光特性を表2に示す。

【0097】

【表2】

表2

| | 組成 | 形状 比 l/m | 格子定数c (オングスト ローム) | 未焼成粉末 発光強度*2 (%) | ペースト焼 成粉末発 光維持率 (%) | ペースト焼成後 | | パネル | |
|------|---|----------------|-------------------------|------------------------|------------------------------|---------|-------|------------------------------|----------------|
| | | | | | | 色度x | 色度y | 白色輝度 (cd/m ²) | 点灯発光 維持率(%) |
| 実施例5 | Ba _{0.3} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.2} | 4.9 | 22.622 | 99 | 80 | 0.143 | 0.079 | 705 | 96 |
| 実施例6 | Ba _{0.3} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.3} | 5.3 | 22.624 | 103 | 82 | 0.141 | 0.080 | 723 | 95 |
| 実施例7 | Ba _{0.3} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.2} | 4.0 | 22.629 | 107 | 85 | 0.142 | 0.083 | 730 | 94 |
| 実施例8 | Ba _{0.3} Sr _{0.1} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.2} | 4.7 | 22.626 | 101 | 84 | 0.147 | 0.088 | 670 | 92 |
| 実施例9 | Ba _{0.3} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.3} | 4.6 | 22.624 | 100 | 78 | 0.143 | 0.080 | 680 | 93 |
| 比較例4 | Ba _{0.3} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.3} | 4.5 | 22.648 | 100 | 65 | 0.144 | 0.079 | 610 | 89 |
| 比較例5 | Ba _{0.3} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.3} | 1.7 | 22.628 | 102 | 75 | 0.143 | 0.081 | 625 | 88 |

* 2:比較例4の値を100で規格化

【0098】実施例5～9の発光強度は、比較例4、5に比べて高く、ペースト焼成発光維持率も高い。点灯発光維持率も良好であるので、長時間点灯によるパネル化後の輝度低下が少なく高輝度なディスプレイである。

【0099】（実施例10）バインダー樹脂をポリメチルメタクリレートに変えた以外は、実施例1と同様に蛍

光体粉末、およびPDPを作製した。蛍光体粉末の格子定数cは22.628オングストロームであった。蛍光体粉末の平均粒径は3.3μmであった。粉末形状はl/m=4.5で板状であった。

【0100】（実施例11）バインダー樹脂をポリメチルメタクリレートに変え、さらにアルミン酸塩蛍光体の

組成を実施例1に対してAlを7%過剰にした $Ba_{0.9}MgAl_{10.7}O_{17}:Eu_{0.1}$ とした以外は実施例1同様に蛍光体粉末、およびPDPを作製した。蛍光体粉末の格子定数 c は22.627オングストロームであった。平均粒径は3.6 μm であった。粉末形状は $l/m=5.2$ で板状であった。

【0101】(比較例6) 蛍光体粉末作製時の酸素雰囲気中での焼成を行わず、さらにバインダー樹脂をポリメチルメタクリレートに変えた以外は、実施例1と同様に蛍光体粉末、およびPDPを作製した。蛍光体粉末の格子定数 c は22.650オングストロームであった。平均粒径は3.4 μm であった。粉末形状は $l/m=4.3$ で板状であった。

【0102】実施例10、11、および比較例6の l/m 、格子定数、ペースト焼成後およびパネル化後の発光特性を表3に示す。

【0103】

【表3】

表3

| | 組成 | 形状比 l/m | 格子定数 c (オングスト ローム) | 未焼成粉末 発光強度 ^{a3} (%) | ペースト焼 成粉末発 光維持率 (%) | ペースト焼成後 | | パネル | |
|-------|--------------------------------------|--------------|----------------------------|------------------------------------|------------------------------|---------|--------|------------------------------|----------------|
| | | | | | | 色度 x | 色度 y | 白色輝度 (cd/m ²) | 点灯発光 維持率(%) |
| 実施例10 | $Ba_{0.9}MgAl_{10.7}O_{17}:Eu_{0.1}$ | 4.5 | 22.628 | 103 | 94 | 0.146 | 0.068 | 830 | 91 |
| 実施例11 | $Ba_{0.9}MgAl_{10.7}O_{17}:Eu_{0.1}$ | 5.2 | 22.627 | 102 | 95 | 0.145 | 0.067 | 832 | 92 |
| 比較例6 | $Ba_{0.9}MgAl_{10.7}O_{17}:Eu_{0.1}$ | 4.3 | 22.650 | 100 | 90 | 0.145 | 0.069 | 819 | 85 |

*3:比較例7の値を100で規格化

【0104】実施例10、11の発光強度は、比較例6と同等であるが、ペースト焼成発光維持率が高く、またパネル化後の白色輝度、点灯発光維持率も良好であるのでパネル化後の輝度低下が少なく高輝度なディスプレイである。

【0105】(実施例12) 蛍光体粉末作成後に、純水

中でリン酸水素バリウム1重量部と蛍光体100重量部をよく攪拌し、加熱し純水を蒸発させた後、大気中で350℃に加熱することで、蛍光体表面にバリウムを含んだリン酸塩を被覆した以外は、比較例1と同様に蛍光体およびPDPを作製した。

【0106】(実施例13～15)被覆するリン酸塩中の金属をカルシウムとし、重量被覆率を表4の通りとなるように調整した以外は実施例12と同様に蛍光体およびPDPを作製した。

【0107】(実施例16)蛍光体粉末作成後に、硫酸マグネシウムとリン酸水素二ナトリウムの混合溶液に蛍光体と炭酸水素ナトリウムを入れ、350℃に加熱することで蛍光体表面にリン酸マグネシウムを被覆した以外は、比較例1と同様に蛍光体およびPDPを作製した。

【0108】(実施例17)重量被覆率を表4の通りとなるように調整した以外は、蛍光体粉末の作製およびPDPの作製を実施例2と同様に行い、蛍光体の被覆は実施例16と同様に行った。

【0109】(実施例18)重量被覆率を表4の通りとなるように調整した以外は、蛍光体粉末の作製およびPDPの作製を実施例4と同様に行い、蛍光体の被覆は実

施例13と同様に行った。

【0110】(実施例19)重量被覆率を表4の通りとなるように調整した以外は、蛍光体粉末の作製およびPDPの作製を実施例5と同様に行い、蛍光体の被覆は実施例13と同様に行った。

【0111】(比較例7、8)重量被覆率を表4の通りとなるように調整した以外は、蛍光体粉末の作製およびPDPの作製を比較例1と同様に行い、蛍光体の被覆は実施例13と同様に行った。比較例8では、実施例12

10 に比べて被覆後の初期輝度が30%も低かった。

【0112】(比較例9)重量被覆率を表4の通りとなるように調整した以外は、蛍光体の粉末の作製およびPDPの作製を比較例1同様に行い、蛍光体の被覆は実施例16と同様に行った。実施例12に比べて被覆後の初期輝度が30%も低かった。

【0113】実施例12～19、比較例7～9に被覆の形態、連続塗布特性、ペースト焼成粉末発光維持率、パネル点灯発光維持率の評価結果を示す。

【0114】

20 【表4】

表4

| | 青色蛍光体粉末組成 | リン酸塩中の金属 | 蛍光体に対する被覆率(重量%) | 平均厚み(nm) | 蛍光体表面に対する被覆率(%) | 連続塗布特性 | ペースト焼成粉末発光維持率(%) | パネル点灯発光維持率(%) |
|-------|--|----------|-----------------|----------|-----------------|--------|------------------|---------------|
| 実施例12 | $\text{Ba}_{0.9}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ | Ba | 0.02 | 4 | 55 | ○ | 83 | 91 |
| 実施例13 | 同上 | Ca | 0.03 | 3 | 65 | ○ | 85 | 91 |
| 実施例14 | 同上 | Ca | 1.9 | 5 | 90 | ○ | 87 | 91 |
| 実施例15 | 同上 | Ca | 2.7 | 14 | 97 | ○ | 90 | 92 |
| 実施例16 | 同上 | Mg | 0.7 | 6 | 95 | ○ | 88 | 92 |
| 実施例17 | $\text{Ba}_{0.9}\text{MgAl}_{10.4}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ | Mg | 0.8 | 5 | 95 | ○ | 97 | 93 |
| 実施例18 | $\text{Ba}_{0.9}\text{Mg}_{0.97}\text{Al}_{10.4}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ | Ca | 0.7 | 6 | 74 | ○ | 98 | 95 |
| 実施例19 | $\text{Ba}_{0.9}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.2}$ | Ca | 0.9 | 9 | 80 | ○ | 82 | 97 |
| 比較例7 | $\text{Ba}_{0.9}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ | Ca | 0.004 | 2 | 38 | ○ | 80 | 82 |
| 比較例8 | 同上 | Ca | 4.6 | 17 | 85 | × | 89 | 98 |
| 比較例9 | 同上 | Mg | 6.2 | 18 | 84 | × | 90 | 98 |

【0115】実施例12～19は、連続塗布特性と、ペースト焼成粉末発光維持率およびパネル点灯発光維持率が両立している。中でも、実施例17、18は発光特性に優れている。したがって、生産効率が高く、高輝度なディスプレイである。

【0116】一方、比較例7は連続塗布塗布特性が良好であるものの、発光維持率が良好ではない。また、比較例8、9では、発光維持率が良好であるが、連続塗布特性が悪い。

【発明の効果】本発明によれば、2価のユービウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体において、蛍光体の母体組成を改良したので、ペースト焼成工程における発光強度の低下ならび色度ずが少なく、すなわち発光維持率が高く、パネル発光輝度が高いディスプレイ用蛍光体ペース

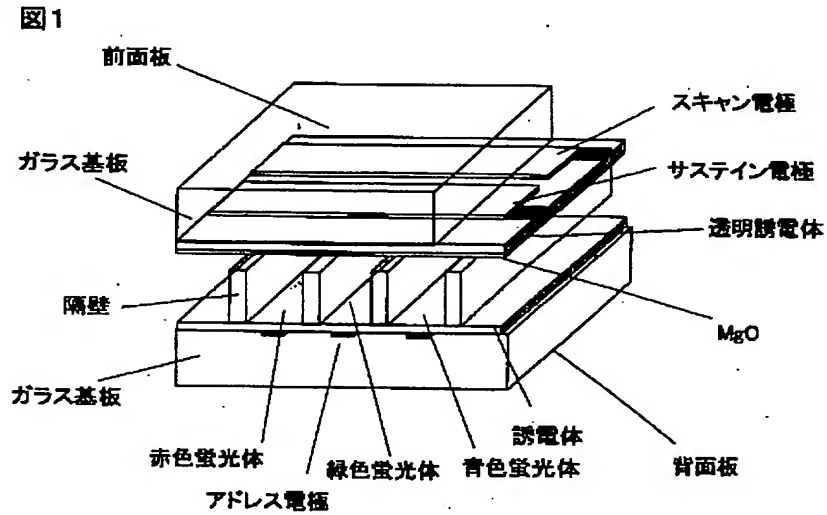
トおよびそれを用いたディスプレイ部材ならびディスプレイを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】プラズマディスプレイの分解斜視図。

【符号の説明】

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA06 CC12 XA08 XA12
XA13 XA20 XA38 XA56 YA63
5C040 FA01 FA04 GB03 GB14 GG07
MA03

THIS PAGE IS INTENTIONALLY LEFT BLANK

THIS PAGE BLANK (USPTO)